

13.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECD 13 JAN 2005

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月15日

出願番号
Application Number: 特願2003-417037
[ST. 10/C]: [JP2003-417037]

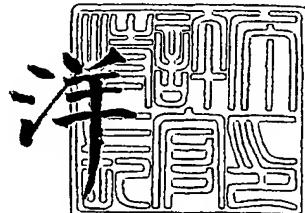
出願人
Applicant(s): 出光興産株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 月



BEST AVAILABLE COPY

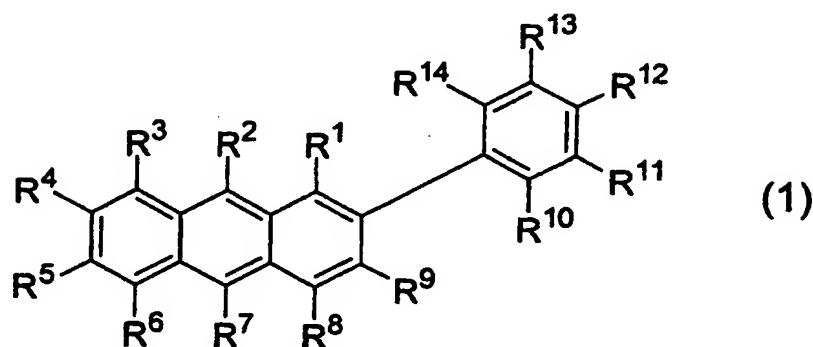
【書類名】 特許願
【整理番号】 IK9603
【提出日】 平成15年12月15日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H05B 33/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 【氏名】 池田 秀嗣
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 【氏名】 井上 哲也
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
 【氏名】 近藤 浩史
【特許出願人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0000937
 【包括委任状番号】 0000761

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記一般式(1)で表される芳香族化合物。

【化1】



(式中、R¹～R¹⁴は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～40の置換または無置換のアルキル基、炭素数2～40の置換または無置換のアルケニル基、炭素数2～40の置換または無置換のアルキニル基、炭素数1～40の置換または無置換のアルコキシ基、炭素数6～40の置換または無置換のアリール基および炭素数3～40の置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。R¹～R⁹のうち少なくとも一つは、炭素数6～40の置換または無置換のアリール基であり、R¹⁰および/またはR¹⁴は炭素数6～40の置換または無置換のアリール基である。)

【請求項2】

一般式(1)において、R²および/またはR⁷が炭素数6～40の置換または無置換のアリール基である請求項1に記載の芳香族化合物。

【請求項3】

請求項1または2に記載の芳香族化合物を含む発光性有機溶液。

【請求項4】

請求項1または2に記載の芳香族化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項5】

陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

発光層がさらにアリールアミン化合物を含有する請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】

発光層がさらにスチリルアミン化合物を含有する請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】芳香族化合物およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規芳香族化合物、および発光効率が高く、かつ輝度半減寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、詳しくは特定の構造を有する新規芳香族化合物、この芳香族化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、この芳香族化合物を含む発光性有機溶液およびこの芳香族化合物を含む積層構造薄膜に電界を印加して光を放出する有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【背景技術】

【0002】

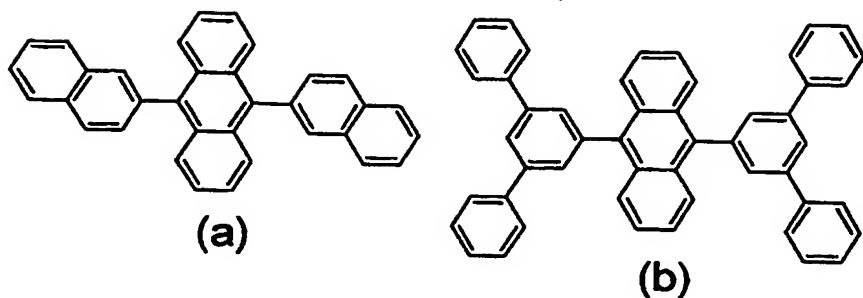
近年、情報通信産業の発達が加速化するにつれて、高度の性能を有する表示素子が要求されている。表示素子は一般的に発光型表示素子と非発光型表示素子に分けることができ、発光型表示素子としては陰極線管、発光ダイオード(LED)などがあり、非発光型表示素子としては液晶表示素子などがある。表示素子の基本的な性能を示す指標には作動電圧、消費電力、輝度、コントラスト、応答時間、寿命、表示色などがある。非発光型表示素子中の一つの液晶表示素子は軽くて消費電力が少ない利点があつて現在最も広く使われている。しかし、応答時間、コントラスト、視野角などの特性が満足できる水準に到達できておらず、改善の余地がまだ多い。そこで、このような問題点を補完できる次世代表示素子として有機エレクトロルミネッセンス素子(以下エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある。)が注目されている。

有機EL素子は自発発光型表示素子として視野角が広くてコントラストが優秀なだけでなく応答時間が速いという長所がある。有機EL素子は発光層形成用材料により、無機EL素子と有機EL素子とに区分される。ここで、有機EL素子は無機EL素子に比べて輝度、駆動電圧および応答速度特性に優れて多色化が可能という長所がある。一般に有機EL素子は発光層およびこの発光層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。発光は両電極間に電界が印加されると陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。発光層形成用材料として低分子の芳香族ジアミンとアルミニウム錯体を利用している有機EL素子が報告された。(例えば、非特許文献1参照)。また、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域までの発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている(例えば、特許文献1~3参照)。さらにアントラセン化合物またはその誘導体を用いた有機EL素子も提案されているが(例えば、特許文献4~13参照)、発光効率が低く、さらなる高効率化が求められていた。

例えば、特許文献4には下記式(a)で表されるアントラセン化合物が、特許文献8には下記式(b)で表されるアントラセン化合物が開示されている。

【0003】

【化1】



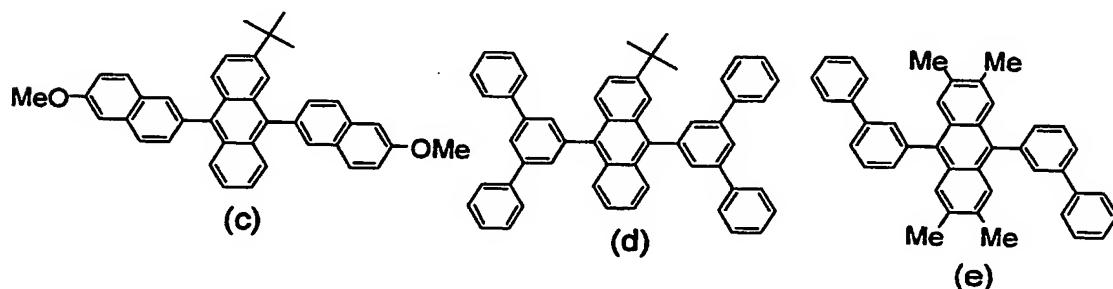
【0004】

しかし、これらのアントラセン化合物はアントラセン2一位が無置換のため極めて難溶性の化合物であり、精製による純度向上が困難なうえ、湿式成膜には用いることができず、EL性能も劣るものであった。

アントラセン化合物の難点は、その平面性の高さによる難溶性にある。そこで、アントラセン2一位にtert-ブチル基やメチル基を有するアントラセン化合物が提案され、例えば、特許文献9には下記式(c)で表される化合物が、特許文献7、10には下記式(d)で表される化合物が、特許文献7には下記式(e)で表される化合物が開示されている。

【0005】

【化2】

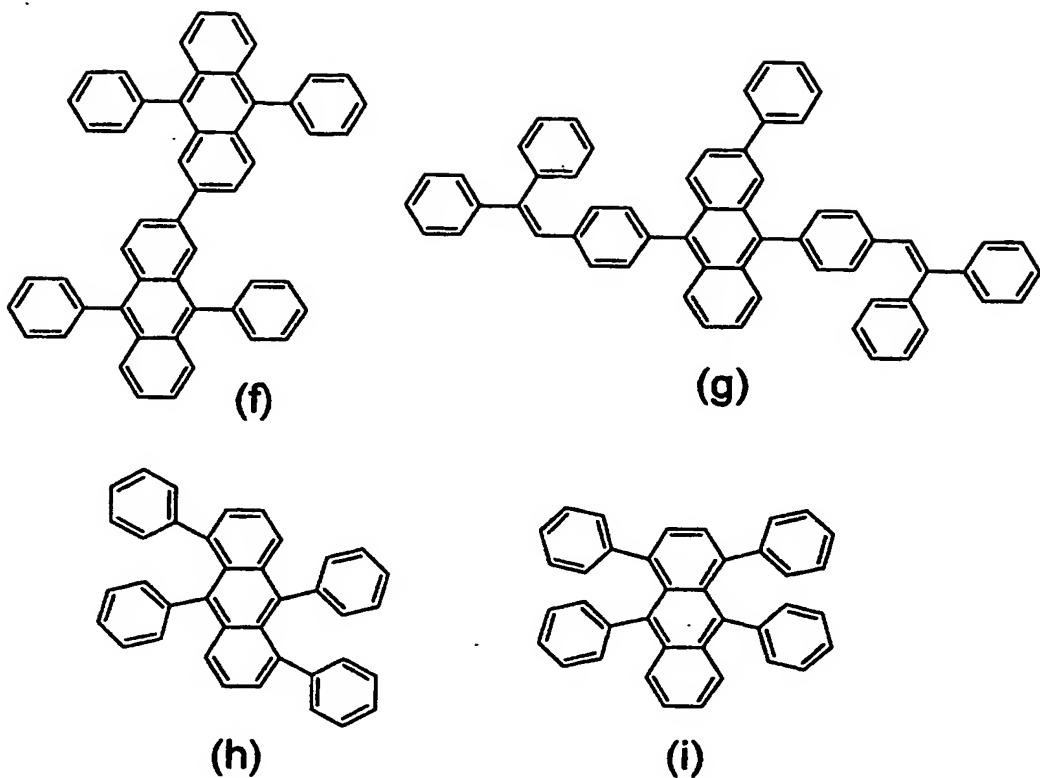


【0006】

しかしながら、上記アントラセン化合物が有する程度の立体障害では化合物を可溶性にすることはできず、EL性能も低いものであった。また、側鎖にアリール基を有するアントラセン化合物が提案され、例えば、特許文献5には下記式(f)で表される化合物が、特許文献11には下記式(g)で表される化合物が、特許文献12には下記式(h)で表される化合物が、特許文献13には下記式(i)で表される化合物が開示されている。

【0007】

【化3】



【0008】

しかしながら、上記アントラセン化合物は、側鎖の平面性が高いため難溶性の化合物であり、EL性能も充分なものではなかった。

この他に、発光層形成用材料としてポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン)のような高分子を使用している有機電子発光素子が発表された(例えば、非特許文献2参照)。さらに、有機溶媒に対する溶解度特性を改善させ得る作用基を導入させた可溶性PPVが開発された。この可溶性PPVまたはその誘導体を含む溶液をスピンドルコート、インクジェットなどの方法で湿式成膜することにより、発光層を形成することができ、簡易に素子が得られている。そしてPPVまたはその誘導体を発光層材料として採用している有機電子発光素子は緑色からオレンジ色までの発光を具現する。

一方、現在までに知られている発光性の低分子は、難溶性のものが多く、通常、真空蒸着で発光層が形成されている。ところが真空蒸着法は、プロセスが複雑であり、大型の蒸着装置が必要になるなど多くの問題が存在する。そこで、上述したように、低分子化合物でも湿式成膜により簡便に素子成膜を行ないたいという要望があった。発光性の低分子は、上記P P Vよりも合成ルートが短く簡易に製造でき、さらにカラムクロマトグラフィーなどの公知の技術で高純度に精製できるという長所がある。そこで、可溶性の低分子化合物を用いることが試みられたが、湿式成膜した後、結晶化などが生じて薄膜にピンホールが生じるため、実際には単独で用いることができなかつたので、バインダー樹脂などに分散した形態で成膜してきた。しかし、バインダー樹脂は電気的に不活性であるため、発光性能を阻害する場合があった。このように可溶性発光性化合物を湿式成膜でき、発光層が高品質で得られるとともに、この可溶性発光性化合物から得られる素子が高い発光効率を有することが求められている。また、現状レベルでは素子の寿命も短く、大幅な改善が求められている。

【0009】

- 【特許文献1】特開平8-239655号公報
- 【特許文献2】特開平7-138561号公報
- 【特許文献3】特開平3-200289号公報
- 【特許文献4】米国特許第5,935,721号明細書
- 【特許文献5】特開平8-012600号公報
- 【特許文献6】特開2000-344691号公報
- 【特許文献7】特開平11-323323号公報
- 【特許文献8】米国特許第5,972,247号明細書
- 【特許文献9】特開平11-3782号公報
- 【特許文献10】特開平11-329732号公報
- 【特許文献11】特開2001-335516号公報
- 【特許文献12】特開平10-294179号公報
- 【特許文献13】米国特許第5,077,142号明細書
- 【非特許文献1】Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987
- 【非特許文献2】Nature, 347, 539, 1990 & Appl. Phys. Lett. 58, 1982, 1991

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、発光効率が高く、かつ輝度半減寿命の長い有機EL素子を得るために化合物を提供することを目的とする。また、真空蒸着だけでなく種々の湿式成膜法に適用可能な有機EL素子用材料を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

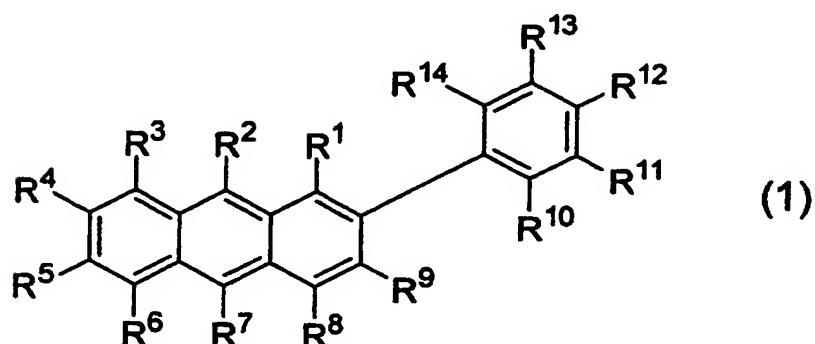
【0011】

本発明者らは、上記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、アントラセン構造を含む新規芳香族化合物を発光材料として用いると、発光効率が高く、輝度半減寿命の長い有機EL素子を作製することができることを見出した。また、この新規芳香族化合物は有機溶媒に対する溶解性が高く、スピンコート法などの湿式成膜プロセスへの適用も可能であることを見出した。発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される芳香族化合物を提供するものである。

【0012】

【化4】



(式中、R¹～R¹⁴は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～40の置換または無置換のアルキル基、炭素数2～40の置換または無置換のアルケニル基、炭素数2～40の置換または無置換のアルキニル基、炭素数1～40の置換または無置換のアルコキシ基、炭素数6～40の置換または無置換のアリール基および炭素数3～40の置換

または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。R¹～R⁹のうち少なくとも一つは、炭素数6～40の置換または無置換のアリール基であり、R¹⁰および/またはR¹⁴は炭素数6～40の置換または無置換のアリール基である。)

【0013】

また、本発明は、上記芳香族化合物を含む発光性有機溶液、上記芳香族化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を提供するものである。

さらに、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、上記芳香族化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子を提供するものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、発光効率が高く、かつ輝度半減寿命が長い有機EL素子を得ることができる。また、真空蒸着だけでなく種々の湿式成膜法に適用可能な有機EL素子用材料を得ることができる。

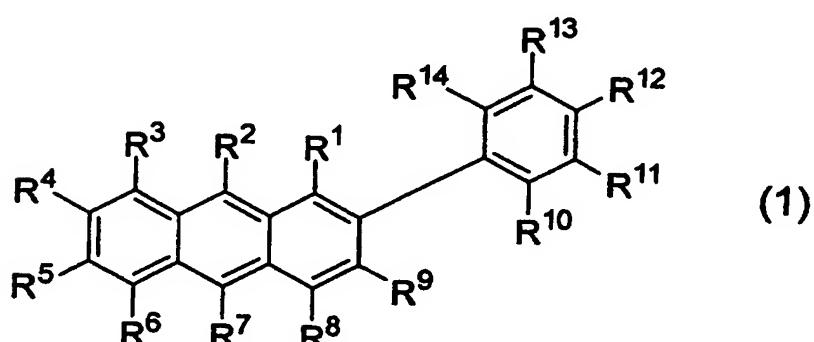
【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の新規芳香族化合物は、下記一般式(1)で表されるものである。

【0016】

【化5】



【0017】

式中、R¹～R¹⁴は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～40、好ましくは炭素数1～18の置換または無置換のアルキル基、炭素数2～40、好ましくは炭素数2～18の置換または無置換のアルケニル基、炭素数2～40、好ましくは炭素数2～18の置換または無置換のアルキニル基、炭素数1～40、好ましくは炭素数1～18の置換または無置換のアルコキシ基、炭素数6～40、好ましくは炭素数6～24の置換または無置換のアリール基および炭素数3～40、好ましくは炭素数3～24の置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。R¹～R⁹のうち少なくとも一つは、炭素数6～40、好ましくは炭素数6～24の置換または無置換のアリール基であり、R¹⁰およびR¹⁴のうち少なくとも一つは炭素数6～40、好ましくは炭素数6～24の置換または無置換のアリール基である。

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられる。

炭素数1～40の置換または無置換のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ノルボルニル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、ベンジル基、 α , α -ジメチルベンジル基

、2-フェニルエチル、1-フェニルエチルなどが挙げられる。

【0018】

炭素数2～40の置換または無置換のアルケニル基の具体例としては、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、オレイル基、エイコサペンタエニル基、ドコサヘキサエニル基、2, 2-ジフェニルビニル基、1, 2, 2-トリフェニルビニル基、2-フェニル-2-プロペニル基などが挙げられる。

炭素数2～40の置換または無置換のアルキニル基の具体例としては、エチニル基、メチルエチニル基、フェニルエチニル基などが挙げられる。

炭素数1～40の置換または無置換のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、1-プロピルオキシ基、2-プロピルオキシ基、1-ブチルオキシ基、2-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、1-アダマンチルオキシ基、2-アダマンチルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ベンジロキシ基、 α , α -ジメチルベンジロキシ基、2-フェニルエトキシ基、1-フェニルエトキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。

【0019】

炭素数6～40の置換又は無置換のアリール基の具体例としては、フェニル基、2-ビフェニル基、3-ビフェニル基、4-ビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジフェニルフェニル基、3, 4-ジフェニルフェニル基、ペンタフェニルフェニル基、4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル基、4-(1, 2, 2-トリフェニルビニル)フェニル基、フルオレニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基、2-アントリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、コロニル基などが挙げられる。

炭素数3～40の置換または無置換のヘテロアリール基の具体例としては、フラン、チオフエン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、ピリジン、ピラジン、トリアジン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ベンゾチオフエン、ジベンゾチオフエンおよびカルバゾールなどの残基などが挙げられる。

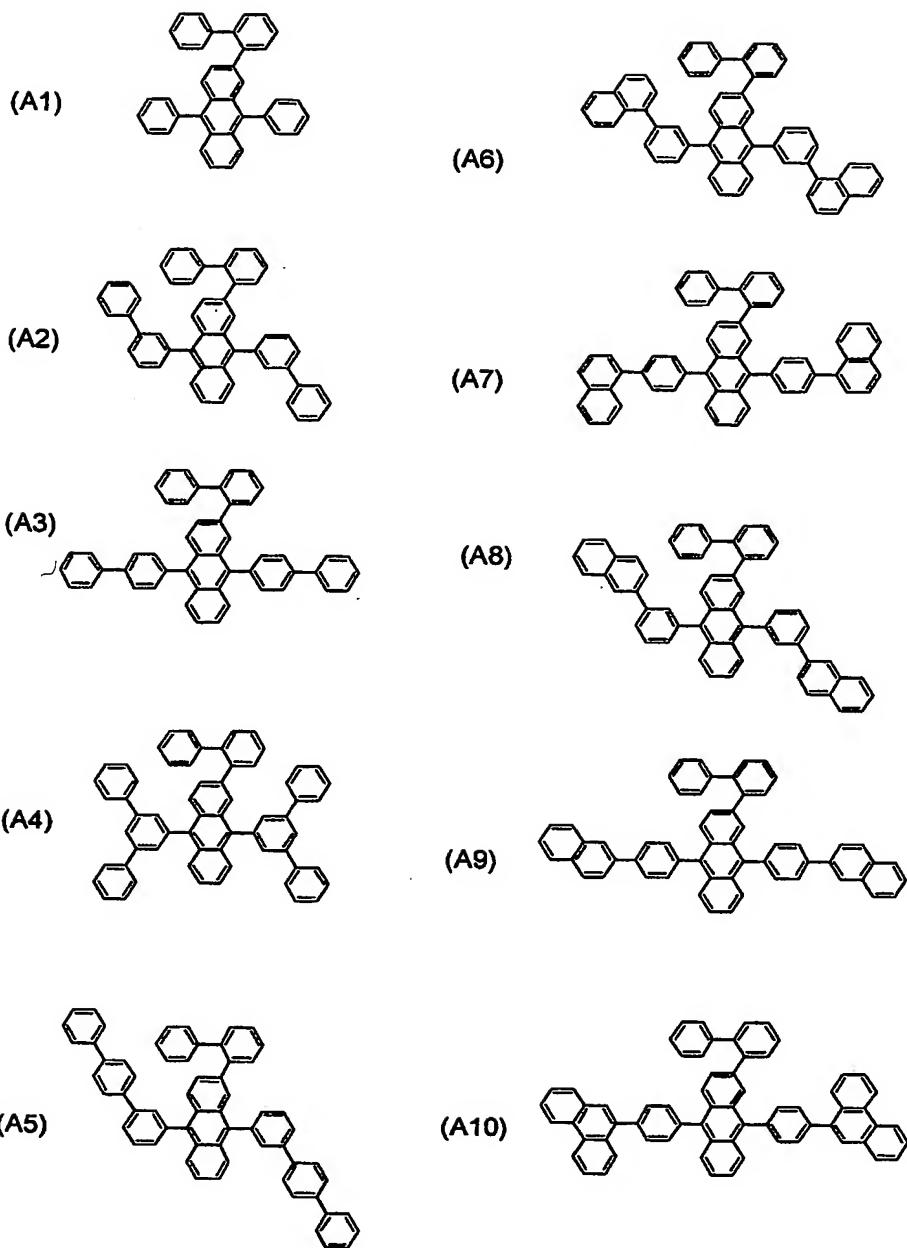
【0020】

上記一般式(1)で表される芳香族化合物としては、 $R^1 \sim R^{14}$ が、水素原子、炭素数1～40のアルキル基、炭素数6～40のアリール基および炭素数3～40のヘテロアリール基から選ばれる基である化合物が好ましく、より好ましくは、 $R^1 \sim R^{14}$ が、水素原子、炭素数1～40のアルキル基および炭素数6から40のアリール基から選ばれる基である化合物であり、さらに好ましくは、 $R^1 \sim R^{14}$ が、水素原子および炭素数6～40のアリール基から選ばれる基である化合物であり、最も好ましくは、 $R^{11} \sim R^{13}$ が水素原子で、 R^{10} および R^{14} の一方がフェニル基でもう一方が水素原子である化合物である。

上記一般式(1)で表される芳香族化合物としては、例えば以下に示すものが挙げられる。

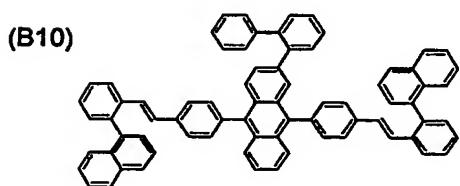
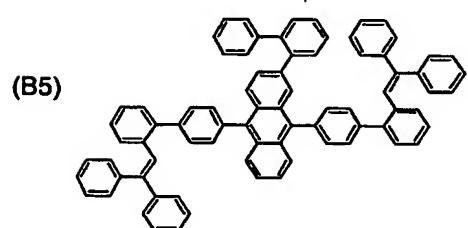
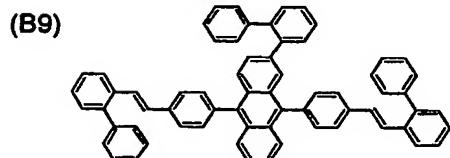
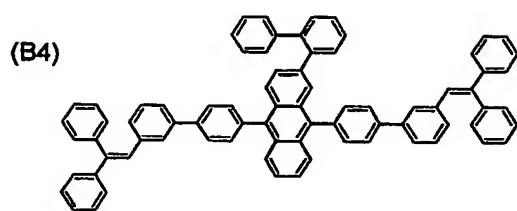
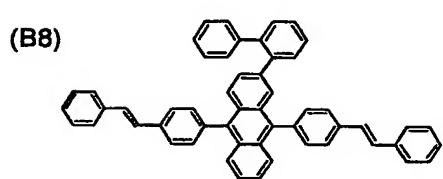
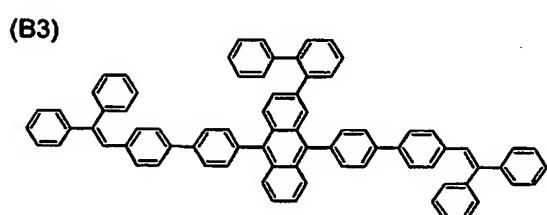
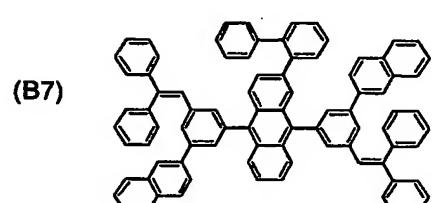
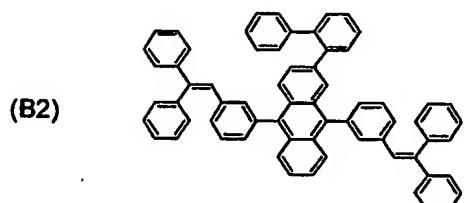
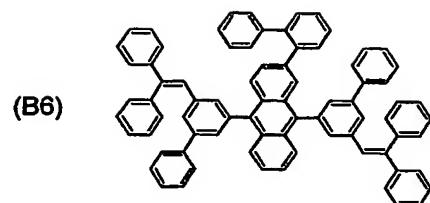
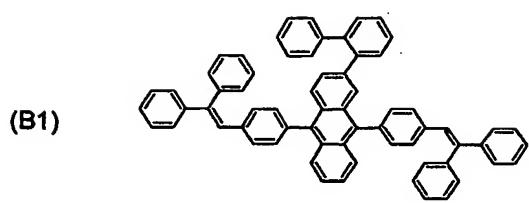
【0021】

【化6】



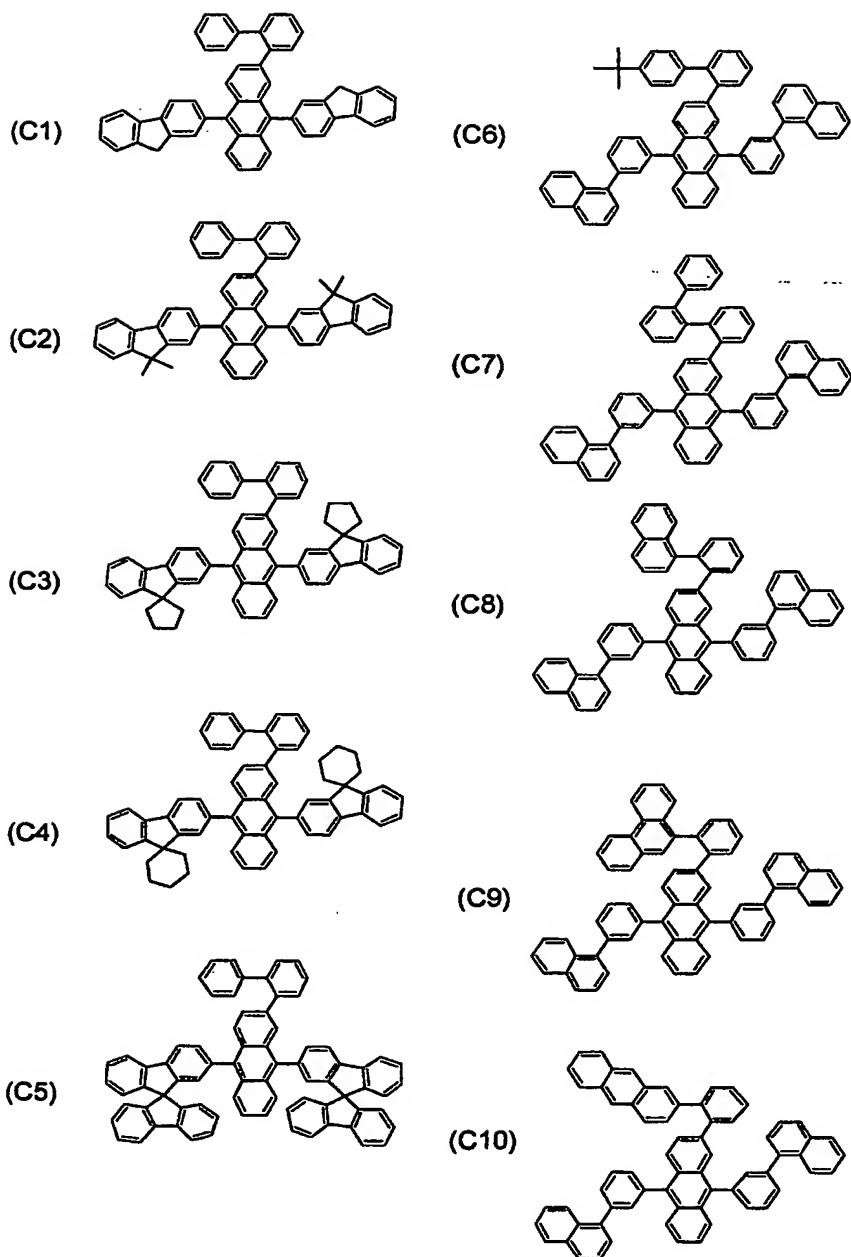
【0022】

【化7】



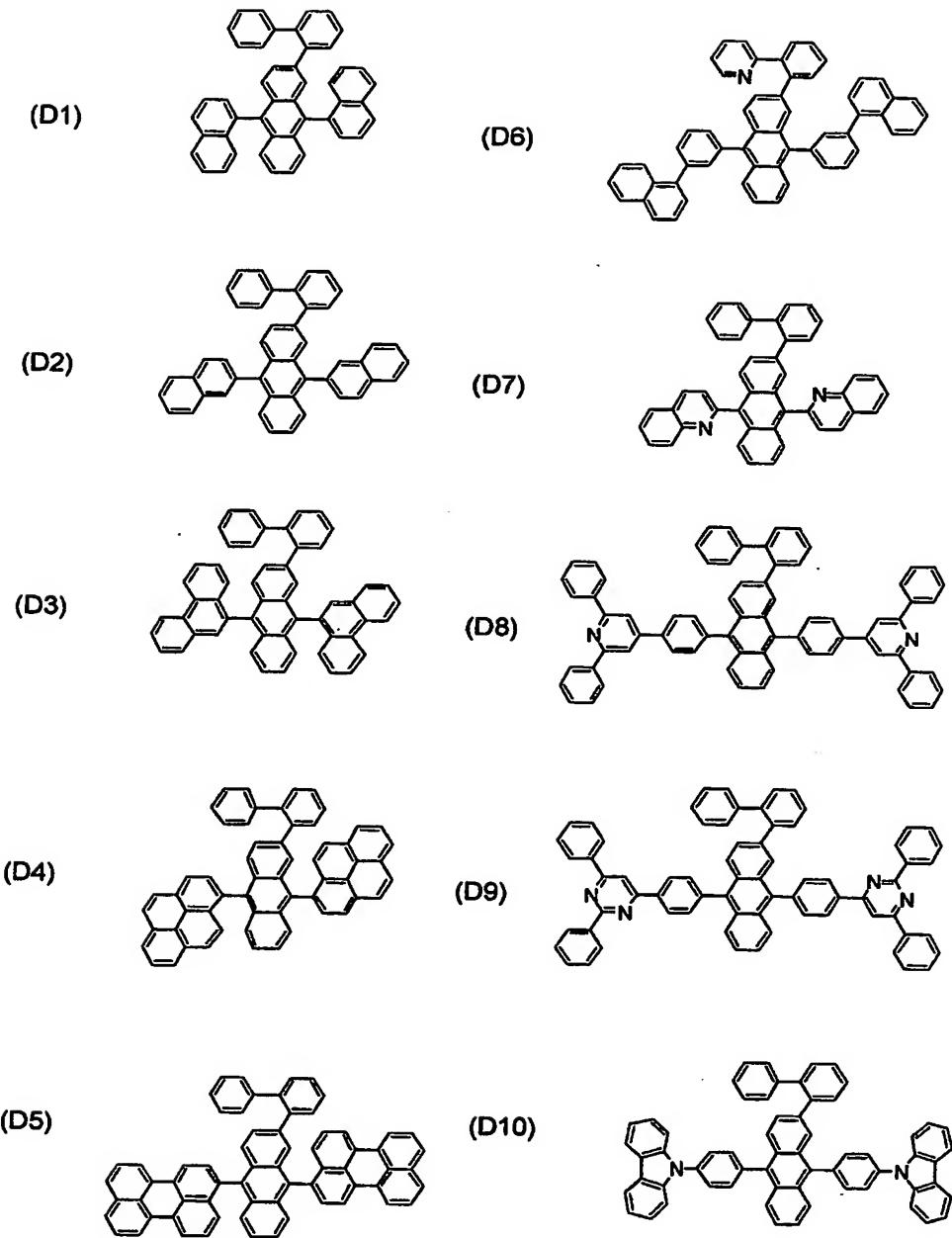
【0023】

【化8】



【0024】

【化9】



[0025]

本発明の有機EL素子の素子構造は、電極間に有機層を1層あるいは2層以上積層した構造であり、その例として（陽極／発光層／陰極）、（陽極／正孔注入または輸送層／発光層／電子注入または輸送層／陰極）、（陽極／正孔注入または輸送層／発光層／陰極）および（陽極／発光層／電子注入または輸送層／陰極）等の構造が挙げられる。本発明の芳香族化合物は上記のどの有機層に用いられてもよく、他の正孔輸送材料、発光材料、電子輸送材料にドープさせることもできる。また、本発明の芳香族化合物は、単独で用いても混合物の成分として用いてもよい。

正孔注入／輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ま

しい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシリヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等とそれらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシランなどの高分子、ポリエチレンジオキシチオフェン／ポリスチレンスルホン酸（P E D O T／P S S）、ポリアニリン／カーファースルホン酸（P A N I／C S A）などに代表される導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体およびフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-（4-メチルフェニル）-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-（4-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-（メチルフェニル）-N, N'-（4-n-ブチルフェニル）-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス（4-ジ-4-トリルアミノフェニル）-4-フェニル-シクロヘキサン等、およびこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーまたはポリマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン（Pc）誘導体の具体例としては、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VO Pc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

電子注入／輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物および含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）亜鉛、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）銅、ビス（8-ヒドロキシキノリナート）マンガン、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート）アルミニウム、トリス（8-ヒドロキシキノリナート）ガリウム、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート）ペリリウム、ビス（10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリナート）クロロガリウム、ビス（2-メチル-8-キノリナート）（o-クレゾラート）ガリウム、ビス（2-メチル-8-キノリナート）（1-ナフトラート）アルミニウム、ビス（2-メチル-8-キノリナート）（2-ナフトラート）ガリウムなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0028】

また、含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールおよびトリアゾール誘導体が好ましい。これらの具体的としては、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】

電子注入層が絶縁体や半導体で構成されていれば、電流のリークを有效地に防止して、電子注入性を向上させることができる。このような絶縁体としては、アルカリ金属カルコゲナイト、アルカリ土類金属カルコゲナイト、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物からなる群から選ばれる少なくとも一つの金属化合物を使用するが好ましい。電子注入層がこれらのアルカリ金属カルコゲナイト等で構成されていると、電子注入性をさらに向上させることができる点で好ましい。

好ましいアルカリ金属カルコゲナイトとして具体的には、例えば、Li₂O、LiO、Na₂S、Na₂SOおよびNa₂Oなどが挙げられ、アルカリ土類金属カルコゲナイトとしては、例えば、CaO、BaO、SrO、BeO、BaSおよびCaSeなどが挙げられる。また、好ましいアルカリ金属のハロゲン化物としては、例えば、LiF、NaF、KF、LiCl、KClおよびNaClなどが挙げられる。また、好ましいアルカリ土類金属のハロゲン化物としては、例えば、CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂およびBeF₂等のフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物などが挙げられる。

また、電子輸送層を構成する半導体としては、Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、SbおよびZnから選ばれる少なくとも一つの原子を含む酸化物、窒化物および酸化窒化物などから選ばれる一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。電子輸送層を構成する無機化合物は、微結晶または非晶質の絶縁性薄膜であることが好ましい。電子輸送層がこれらの絶縁性薄膜で構成されていれば、より均質な薄膜が形成されるために、ダーベルト等の画素欠陥を減少させることができる。なお、このような無機化合物としては、上述したアルカリ金属カルコゲナイト、アルカリ土類金属カルコゲナイト、アルカリ金属のハロゲン化物およびアルカリ土類金属のハロゲン化物などが挙げられる。

【0030】

さらに電子注入層は、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントを含有していてよい。ここで、還元性ドーパントとは、電子輸送性化合物を還元ができる物質と定義される。したがって、一定の還元性を有するものであれば、様々なものが用いられ、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体および希土類金属の有機錯体からなる群から選ばれる少なくとも一つの物質を好適に使用することができる。

また、より具体的に、好ましい還元性ドーパントとしては、Na(仕事関数: 2.36eV)、K(仕事関数: 2.28eV)、Rb(仕事関数: 2.16eV)およびCs(仕事関数: 1.95eV)からなる群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ金属や、Ca(仕事関数: 2.9eV)、Sr(仕事関数: 2.0~2.5eV)、およびBa(仕

事関数：2.52 eV) からなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。

これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、RbおよびCs からなる群から選ばれる少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、RbおよびCs であり、最も好ましいのはCs である。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

【0031】

また、仕事関数が2.9 eV以下の還元性ドーパントとして、これら二種以上のアルカリ金属の組合せも好ましく、特に、Cs を含んだ組み合わせ、例えば、Cs とNa、Cs とK、Cs とRbあるいはCs とNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Cs を組み合わせに含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、電子注入域への添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化を図ることができる。

発光層には蛍光色素をドーピングしてもよい。ドーピングの濃度は特に限定されないが、好ましくは0.1～20質量%である。蛍光色素の具体例としては、ペリレン誘導体、ルブレン誘導体、クマリン誘導体、ジシアノメチレンピラン誘導体、スチルベン誘導体、トリスチリルアリーレン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体など公知の蛍光色素を用いることができる。これらのうちで好ましい蛍光色素はジスチリルアリーレン誘導体であり、さらに好ましくは、アリールアミノ置換ジスチリルアリーレン誘導体である。

【0032】

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンゲステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NEESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウムなどが代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空中度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0033】

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分に透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムが好ましい。

透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルファン、テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレンなどが挙げられる。

本発明の有機EL素子の各有機層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンドルコーティング、ディップティング、キャスティング

グ、ロールコート、フローコーティング、インクジェット等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。一般に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られなくなるおそれがあり、逆に厚すぎると一定の光出力を得るために高い印加電圧が必要となり効率が悪くなるため、通常、膜厚は5 nm～10 μmの範囲が適しているが、10 nm～0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0034】

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、適切な溶媒に溶解または分散させて発光性有機溶液を調製し、薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであってもよい。溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエンなどのハロゲン系炭化水素系溶媒や、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶媒、メタノールやエタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールなどのアルコール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ヘキサン、オクタン、デカン、テトラリンなどの炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル系溶媒などが挙げられる。なかでも、トルエン、ジオキサンなどの炭化水素系溶媒やエーテル系溶媒が好ましい。また、これらの溶媒は一種を単独で使用しても二種以上を混合して用いてもよい。なお、使用し得る溶媒はこれらに限定されるものではない。

また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用してもよい。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルフォン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂などが挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤などが挙げられる。

本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコーンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【実施例】

【0035】

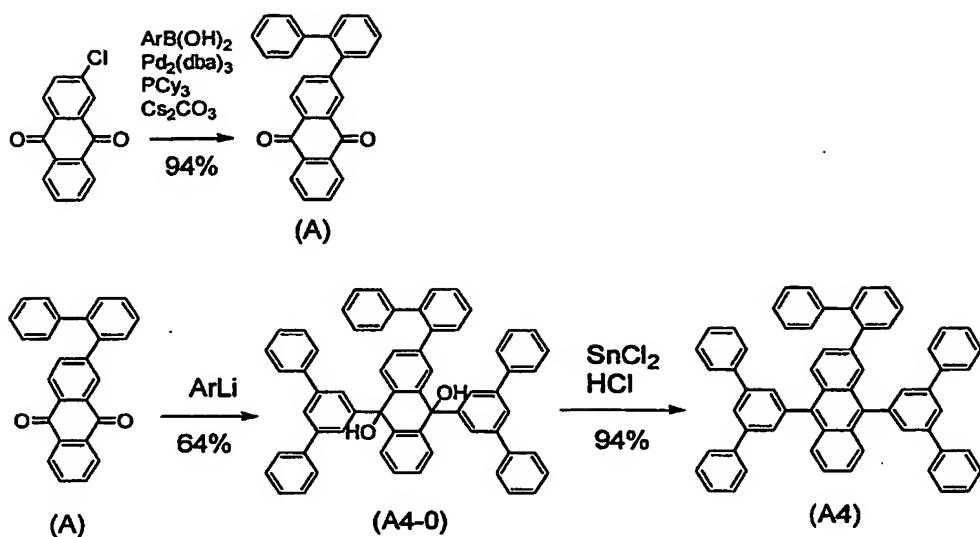
次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。

【実施例1】

以下の合成経路により化合物（A4）を合成した。

【0036】

【化10】



【0037】

(1) 2-(2-ビフェニル)-9,10-アントラキノン [化合物 (A)] の合成

アルゴン雰囲気下、2-クロロアントラキノン 3.4 g (14 mmol)、2-ビフェニルボロン酸 5 g (17 mmol, 1.2 eq)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (0) 0.32 g (0.35 mmol, 5% Pd)、炭酸セシウム 14 g (43 mmol, 2.5 eq) を無水ジオキサン 40 mL に懸濁させ、トリシクロヘキシルホスフィンのトルエン溶液 1.1 mL (25 質量%, 0.98 mmol, 1.4 eq to Pd) を加えて 80 °C で 10 時間攪拌した。

得られた反応混合物を水 100 mL とトルエン 300 mL で希釈し、セライトで不溶物をろ別した。有機層をろ液から分取し、飽和食塩水 50 mL で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去して濃赤色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと 33 質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させた後、ヘキサンと 50 質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡褐色固体の化合物 7.1 g (収率 94%)を得た。得られた化合物は、¹H-NMR および FDMS (フィールドディイソープションマス分析)により、上記化合物 (A) であることを確認した。¹H-NMR および FDMS の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 7.18 (5H, s), 7.49 (5H, s), 7.76 (2H, dd, J=6Hz, 3H z), 8.08 (1H, d, J=8Hz), 8.2-8.3 (3H, m)

FDMS, calcd for C₂₆H₁₆O₂ = 360, found m/z = 360 (M⁺, 100)

【0038】

(2) 2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(3,5-ジフェニルフェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン [化合物 (A4-0)] の合成

アルゴン雰囲気下、3,5-ジフェニル-1-ブロモベンゼン 3.9 g (13 mmol, 3 eq) を、無水トルエン 20 mL と無水 THF (テトラヒドロフラン) 20 mL の混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で -20 °C に冷却した。これに n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 8.6 mL (1.59 mol/L, 1.4 mmol, 1.05 eq) を加え、-20 °C で 1 時間攪拌した。これに 2-(2-ビフェニル)-9,10-アントラキノン [化合物 (A)] 1.5 g (4.2 mmol) を加え、室温で 5 時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液 50 mL で失活させ、有機層を分取

し、飽和食塩水50mLで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去して赤色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル充填）で精製した。精製は、ヘキサンと50質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させ、続いてジクロロメタンで溶出させた後、ジクロロメタンと3質量%メタノールの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、白色固体の化合物2.2g（収率30%）を得た。得られた化合物は、¹H-NMRにより、上記化合物（A4-0）であることを確認した。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 2.53 (1H, s), 2.86 (1H, s), 6.8-6.9 (3H, m), 7.0-7.3 (27H, m), 7.4-7.5 (7H, m), 7.77 (2H, s), 7.9-8.0 (3H, m)

【0039】

(3) 2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(3,5-ジフェニルフェニル)アントラセン [化合物(A4)] の合成

2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(3,5-ジフェニルフェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン [化合物(A4-0)] 2.2g (2.7mmol)、塩化第二スズ2水和物12g (53mmol, 20eq) をTHF 45mLに懸濁させ、濃塩酸2.8mLを加えて10時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水、メタノールで洗浄、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル充填）で精製した。精製は、ヘキサンと33質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させた後、ジクロロメタンで溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体の化合物2.0g（収率94%）を得た。得られた化合物は、¹H-NMRおよびFDMSなどにより、上記化合物（A4）であることを確認した。¹H-NMRおよびFDMSなどの測定結果を以下に示す。なお、Ipはイオン化ポテンシャル、Egはエネルギーギャップ、Tgはガラス転移温度を示す（以下においても同様である。）。

【0040】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 6.7-6.9 (5H, m), 7.2-7.8 (35H, m), 7.95 (1H, s), 8.02 (1H, s)

FDMS, calcd for C₆₂H₄₂ = 786, found m/z = 786 (M⁺, 100)

λ_{max}, 406, 385, 366 nm (PhMe)

Fmax, 426, 445 nm (PhMe, λ_{ex} = 406 nm)

Ip = 5.75 eV (100 nW, 31 Y/eV)

Eg = 2.95 eV

Tg = 149°C

トルエン溶解度, 40 mg/mL

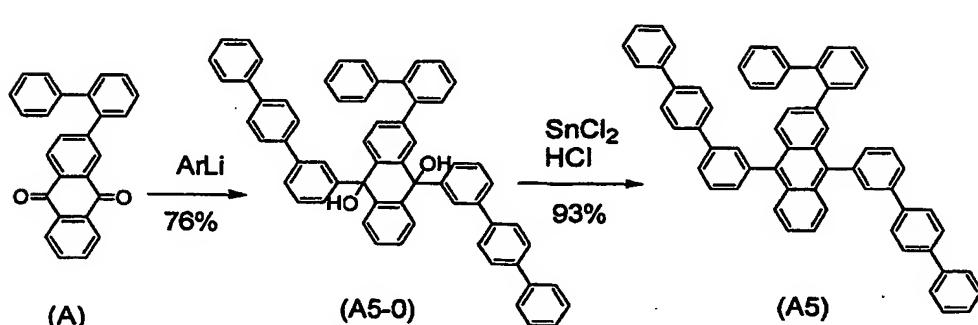
【0041】

【実施例2】

以下の合成経路により化合物(A5)を合成した。

【0042】

【化11】



【0043】

(1) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(3-(4-ビフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン [化合物(A5-0)] の合成

アルゴン雰囲気下、3-(4-ビフェニル)-1-ブロモベンゼン5.9g (1.9mmol, 3eq) を無水トルエン90mLと無水THF40mLの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液13mL (1.59mol/1, 21mmol, 1.1eq) を加え、-20℃で1時間攪拌した。これに2-(2-ビフェニル)-9, 10-アントラキノン [化合物(A)] 2.3g (6.4mmol) を加え、室温で9時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50mLで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水50mLで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去して淡黄色固体を得た。これをヘキサン:ジクロロメタン=1:1 (容量比) の混合溶媒で洗浄して白色固体の化合物4.0g (収率76%)を得た。得られた化合物は、¹H-NMRにより、上記化合物(A5-0)であることを確認した。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 2.38 (1H, s), 2.84 (1H, s), 6.9-7.8 (42H, m)

【0044】

(2) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(3-(4-ビフェニル)フェニル)-アントラセン [化合物(A5)] の合成

2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(3-(4-ビフェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン [化合物(A5-0)] 4.0g (4.9mmol)、塩化第二スズ2水和物22g (9.7mmol, 20eq) をTHF100mLに懸濁させ、濃塩酸50mLを加えて10時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水およびメタノールで順次洗浄し、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル充填) で精製した。精製は、ヘキサンと20質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させた後、ジクロロメタンで溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体の化合物3.6g (収率93%)を得た。得られた化合物は、¹H-NMRおよびFDMSなどにより、上記化合物(A5)であることを確認した。¹H-NMRおよびFDMSなどの測定結果を以下に示す。

【0045】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 7.03 (5H, s), 7.3-7.8 (37H, m)
FDMS, calcd for C₆₂H₄₂ = 786, found m/z = 786 (M⁺, 100)

λ_{max}, 405, 385, 366 nm (PhMe)

F_{max}, 424, 445 nm (PhMe, λ_{ex} = 400 nm)

I_p = 5.76 eV (100 nW, 31Y/eV)

E_g = 2.94 eV

T_g = 148°C

トルエン溶解度, 110 mg/mL以上

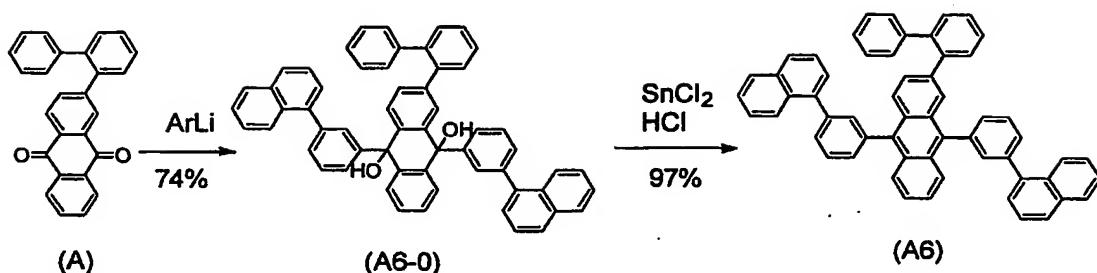
【0046】

[実施例3]

以下の合成経路により化合物(A6)を合成した。

【0047】

【化12】



【0048】

(1) 2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(3-(1-ナフチル)フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン [化合物(A6-0)] の合成

アルゴン雰囲気下、3-(1-ナフチル)-1-ブロモベンゼン4.2g (1.5mmol, 2.7eq) を無水トルエン25mLと無水THF25mLの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。これにn-ブチリリチウムのヘキサン溶液1.0mL (1.59mol/L, 1.5.9mmol, 1.06eq) を加え、-20℃で1時間攪拌した。これに2-(2-ビフェニル)-9,10-アントラキノン [化合物(A)] 2.0g (5.6mmol) を加え、室温で2時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液50mLで失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水50mLで洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル充填) で精製した。精製は、ヘキサンと5.0質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させ、続いてジクロロメタンで溶出させた後、ジクロロメタンと3質量%メタノールの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色アモルファス固体の化合物3.1g (収率74%)を得た。得られた化合物は、¹H-NMRにより、上記化合物(A6-0)であることを確認した。¹H-NMRの測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 2.36 (1H, s), 2.89 (1H, s), 6.7-7.9 (38H, m)

【0049】

(2) 2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(3-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン [化合物(A6)] の合成

2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(3-(1-ナフチル)フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン [化合物(A6-0)] 1.1g (1.4mmol) と塩化第二スズ2水和物6.5g (2.9mmol, 2.0eq) をTHF25mLに懸濁させ、濃塩酸15mLを加えて10時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水およびメタノールで順次洗浄した後、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル充填) で精製した。精製は、ヘキサンと2.0質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体1.0g (収率97%)を得た。得られた化合物は、¹H-NMRおよびFDMSなどにより、上記化合物(A6)であることを確認した。¹H-NMRおよびFDMSなどの測定結果を以下に示す。

【0050】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 6.93 (5H, bs), 7.2-7.9 (31H, m), 8.0-8.1 (2H, m)
 FDMS, calcd for C₅₈H₃₈ = 734, found m/z = 734 (M⁺, 100)
 λ_{max}, 407, 385, 366 nm (PhMe)
 Fmax, 426, 446 nm PhMe, λ_{ex} = 405 nm
 Ip = 5.69 eV (500 nW, 82 Y/eV)

$$E_g = 2.92 \text{ eV}$$

T_g = 130 °C

トルエン溶解度、102mg/mL以上

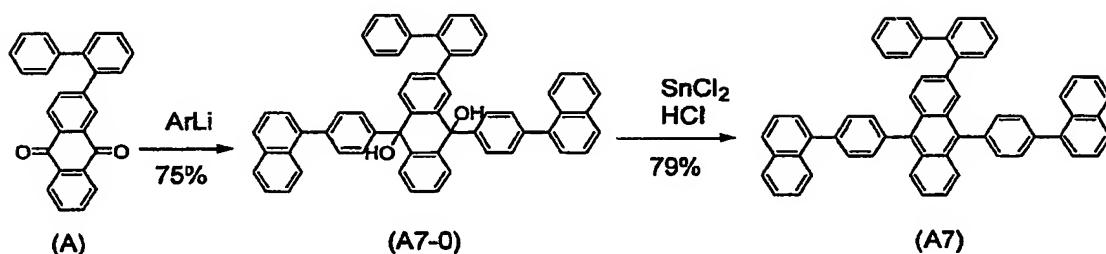
[0.051]

「寒施例 4」

以下の合成経路により化合物 (A 7) を合成した。

[0052]

00021



[0 0 5 3]

(1) 2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(4-(1-ナフチル)フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン [化合物 (A 7-0)] の合成

アルゴン雰囲気下、4-(1-ナフチル)-1-ブロモベンゼン4.2 g (15 mmol, 2.7 eq) を無水トルエン25 mLと無水THF 25 mLの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液10 mL (1.59 mol/L, 15.9 mmol, 1.06 eq) を加え、-20℃で1時間攪拌した。これに2-(2-ビフェニル)-9,10-アントラキノン [化合物(A)] 2.0 g (5.6 mmol) を加え、室温で2時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液 5.0 mL で失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水 5.0 mL で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ (シリカゲル充填) で精製した。精製は、ヘキサンと 5.0 質量% ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させ、続いてジクロロメタンで溶出させた後、ジクロロメタンと 3 質量% メタノールの混合溶媒で溶出させることにより行った。この精製により、淡黄色アモルファス固体の化合物 3.1 g (収率 75%) を得た。得られた化合物は、¹H-NMR により、上記化合物 (A-7-0) であることを確認した。¹H-NMR の測定結果を以下に示す。

¹ H - N M R (CDCl₃, TMS) δ 2.36 (1H, s), 2.89 (1H, s), 6.7-7.9 (38H, m)

【0054】

(2) 2-(2-ビフェニル)-10-ビス(4-(1-ナフチル)フェニル)アントラセン [化合物(A7)] の合成

2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(4-(1-ナフチル)フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン[化合物(A7-0)]1.1g(1.4mmol)、塩化第二スズ2水和物6.5g(29mmol,20eq)をTHF25mLに懸濁させ、濃塩酸15mLを加えて10時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水およびメタノールで順次洗浄した後、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル充填）で精製した。精製は、ヘキサンと20質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体の化合物1.0 g（収率79%）を得た。得られた化合物は、¹H-NMRおよびFDMSなどにより、上記化合物（A7）であることを確認した。¹H

-NMR および FDMS などの測定結果を以下に示す。

【0055】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 6.93 (5H, bs), 7.2-7.9 (31H, m), 8.0-8.1 (2H, m)
 FDMS, calcd for C₅₈H₃₈ = 734, found m/z = 734 (M⁺, 100)
 λ_{max}, 408, 385, 366 nm (PhMe)
 Fmax, 427, 446 nm (PhMe, λ_{ex} = 405 nm)
 Ip = 5.70 eV (100 nW, 19 V/eV)
 Eg = 2.92 eV
 Tg = 146 °C
 トルエン溶解度, 100 mg/mL 以上

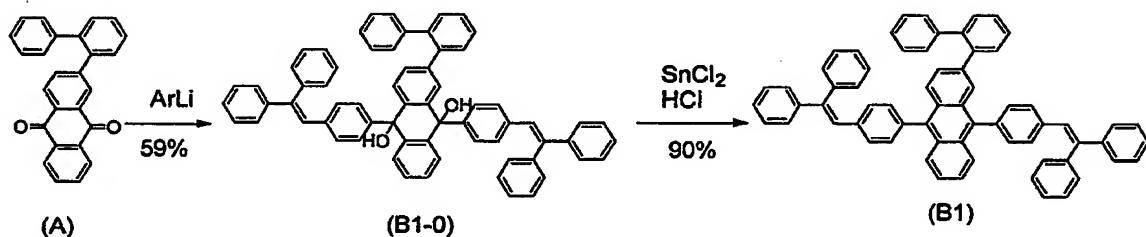
【0056】

[実施例5]

以下の合成経路により化合物 (B1) を合成した。

【0057】

【化14】



【0058】

(1) 2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン [化合物 (B1-0)] の合成

アルゴン雰囲気下、4-(2,2-ジフェニルビニル)-1-ブロモベンゼン 9.8 g (2.9 mmol, 3 eq) を無水トルエン 4.5 mL と無水THF 4.5 mL の混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20 °C に冷却した。これに n-ブチルリチウムのヘキサン溶液 1.9 mL (1.59 mol/L, 3.0 mmol, 1.04 eq) を加え、-20 °C で 1 時間攪拌した。これに 2-(2-ビフェニル)-9,10-アントラキノン [化合物 (A)] 3.5 g (9.7 mmol) を加え、室温で 2 時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液 5.0 mL で失活させ、生じた固体をろ別し、ヘキサン:ジクロロメタン = 1:1 (容量比) の混合溶媒で洗浄して白色固体の化合物 5.0 g (収率 59%) を得た。得られた化合物は、¹H-NMR により、上記化合物 (B1-0) であることを確認した。¹H-NMR の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 2.17 (1H, s), 2.66 (1H, s), 6.21 (2H, d, J=8Hz), 6.51 (2H, d, J=8Hz), 6.55 (4H, s), 6.80 (2H, d, J=4Hz), 7.0-7.4 (34H, m), 7.6-7.7 (3H, m)

【0059】

(2) 2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)アントラセン [化合物 (B1)] の合成

2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(4-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)-9,10-ジヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン [化合物 (B1-0)] 5.0 g (5.7 mmol)、塩化第二スズ2水和物 2.6 g (0.12 mol, 2.0 eq) を THF 1.00 mL に懸濁させ、濃塩酸 6.0 mL を加えて 10 時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水およびメタノールで順次洗浄した後、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル充填）で精製した。精製は、ヘキサンと 33 質量% ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体の化合物 4. 3 g（収率 90%）を得た。得られた化合物は、¹H-NMR および FDMS などにより、上記化合物（B1）であることを確認した。¹H-NMR および FDMS などの測定結果を以下に示す。

[0 0 6 0]

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 6.83 (2H, d, J=8Hz), 7.0-7.4 (40H, m), 7.5-7.7 (4H, m)

FDMS, calcd for $C_{66}H_{46}$ = 838, found m/z = 838 (M^+ , 100)

λ_{max} , 408, 390 nm (PhMe)

F_{m a x}, 453 nm (PhMe, $\lambda_{e x} = 400$ nm)

$I_p = 5.65 \text{ eV}$ (100 nW, 75 V/eV)

$E_g = 2.85 \text{ eV}$

T_g = 120 °C

トルエン溶解度: 1.04 mg / mL 以上

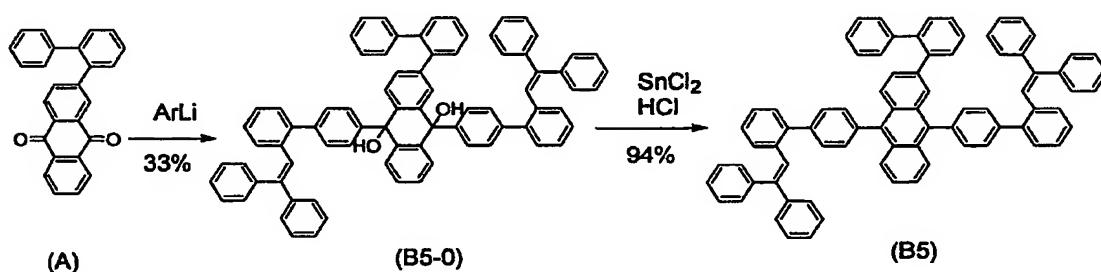
[0061]

「寒施例 6」

以下の合成経路により化合物 (B-5) を合成した。

卷之三

[化15]



[0 0 6 3]

(1) 2-(2-ビフェニル)-9, 10-ビス(4-(2, 2-ジフェニルビニル)フェニル)フェニル)-9, 10-ジヒドロキシ-9, 10-ジヒドロアントラセン「化合物(B5-0)」の合成

アルゴン雰囲気下、4-(2-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)-1-ブロモベンゼン4.5g(11mmol, 2.6eq)を無水トルエン20mLと無水THF20mLの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。これにn-ブチルリチウムのヘキサン溶液7.6mL(1.59mol/L, 12mmol, 1.1eq)を加え、-20℃で1時間攪拌した。これに2-(2-ビフェニル)-9,10-アントラキノン[化合物(A)]1.5g(4.2mmol)を加え、室温で9時間攪拌して一晩放置した。

得られた反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液 5.0 mL で失活させ、有機層を分取し、飽和食塩水 5.0 mL で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒留去して黄色オイルを得た。これをカラムクロマトグラフィ（シリカゲル充填）で精製した。精製は、ヘキサンと 5.0 質量% ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させ、続いてジクロロメタンで溶出させた後、ジクロロメタンと 3 質量% メタノールの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、白色アモルファス固体の化合物 1.4 g (収率 33%) を得た。得られた化合物は、¹H-NMR により、上記化合物 (B5-0) であることを確認した。¹H-NMR の測定結果を以下に示す。

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 2.22 (1H, s), 2.76 (1H, s), 6.43 (2H, d, J=8Hz), 6.7-7.5 (49H, m), 7.7-7.9 (3H, m)

【0064】

(2) 2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(4-(2-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)フェニル)アントラセン [化合物(B5)] の合成

2-(2-ビフェニル)-9,10-ビス(4-(2-(2,2-ジフェニルビニル)フェニル)フェニル)-9,10-ヒドロキシ-9,10-ジヒドロアントラセン [化合物(B5-0)] 1.4 g (1.4 mmol)、塩化第二スズ2水和物6.2 g (27 mmol, 20eq) をTHF 23 mLに懸濁させ、濃塩酸14 mLを加えて10時間還流した。

得られた反応混合物をろ別し、水およびメタノールで順次洗浄した後、乾燥させて淡黄色固体を得た。これをカラムクロマトグラフィ(シリカゲル充填)で精製した。精製は、ヘキサンと33質量%ジクロロメタンの混合溶媒で溶出させることにより行なった。この精製により、淡黄色固体の化合物1.3 g (収率94%)を得た。得られた化合物は、¹H-NMRおよびFDMSなどにより、上記化合物(B5)であることを確認した。¹H-NMRおよびFDMSなどの測定結果を以下に示す。

【0065】

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ 6.7-7.8 (54H, m) all-H
FDMS, calcd for C₇₈H₅₄=990, found m/z=990 (M⁺, 100), 495 (M²⁺, 10)

λ_{max}, 409, 385, 369 nm (PhMe)

F_{max}, 438 nm (PhMe, λ_{ex}=410 nm)

I_p=5.69 eV 100 nW, 21 Y/eV)

E_g=2.88 eV

T_g=128°C

トルエン溶解度, 101 mg/mL以上

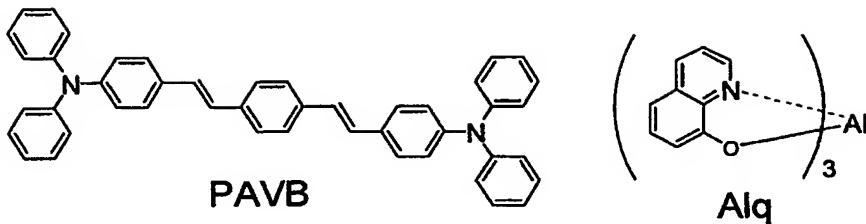
【0066】

【実施例7】

25 mm×75 mm×1.1 mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に上記透明電極を覆うようにして膜厚60 nmのN,N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノビフェニル)-N,N-β-ナフチル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜(TPD232膜)を成膜した。このTPD232膜は正孔注入層として機能する。続いて、このTPD232膜上に膜厚20 nmのN,N,N',N'-テトラキス(4-ビフェニル)-4,4'-ベンジジン膜(BPTPD膜)を成膜した。このBPTPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、このBPTPD膜上に上記化合物(A6)と下記ドーピング材料(PAVB)を40:2の蒸着速度比で共蒸着し、膜厚40 nmの膜を成膜した。この膜は発光層として機能する。この膜上に膜厚10 nmのトリス(ヒドロキシキノリン)アルミニウム(下記A1q)膜を成膜した。このA1q膜は電子注入層として機能する。

【0067】

【化16】



【0068】

その後、還元性ドーパントであるLi (Li源：サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(厚さ10nm)を形成した。このAlq:Li膜上にAlを蒸着させ金属陰極を形成し、有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧5.6Vで1.2mA/cm²の電流が流れ、99cd/m²の青色発光が観測された。このときのCIE色度座標は(0.15, 0.29)であった。発光効率は8.2cd/A、4.71m/Wであった。また、500cd/m²から定電流駆動で輝度半減寿命を測定したところ、2000時間であった。

【0069】

[実施例8～12]

実施例7において、化合物(A6)の代わりに、表1に示す化合物を用いた以外は実施例7と同様に素子を作製し、実施例7と同様に直流電圧を印加して発光効率および輝度半減寿命を測定した。結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

実施例	化合物	発光効率 (cd/A)	輝度半減寿命 (時間)
7	(A6)	8.2	2000
8	(A4)	8.3	1800
9	(A5)	8.1	1900
10	(A7)	8.2	2300
11	(B1)	7.8	1900
12	(B5)	7.9	1700

【0071】

[実施例13]

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。その基板の上に、スピンドル法で正孔注入層に用いるポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸(PEDOT/PSS)を100nmの膜厚で成膜し、次いで、化合物(A6)および上記PAVBの1質量%トルエン溶液を用いてPEDOT/PSSの上に発光層をスピンドル法で成膜した。このときの膜厚は50nmであった。

この膜上に膜厚10nmのトリス(8-キノリノール)アルミニウム膜(以下「Alq膜」と略記する。)を成膜した。このAlq膜は、電子注入層として機能する。その後、

還元性ドーパントであるLi（Li源：サエスゲッター社製）とAlqを二元蒸着させ、電子注入層（陰極）としてAlq:Li膜を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し、有機EL素子を作製した。このAlq:Li膜上にAlを蒸着させ金属陰極を形成し、有機EL素子を作製した。この素子は直流電圧5.5Vで3.5mA/cm²の電流が流れ、1109cd/m²の青色発光が観測された。発光効率は3.1cd/A、1.81m/Wであった。また、100cd/m²から定電流駆動で輝度半減寿命を測定したところ250時間であった。

【0072】

[実施例14～18]

実施例13において、化合物（A6）の代わりに、表1に示す化合物を用いた以外は実施例13と同様に素子を作製し、実施例13と同様に直流電圧を印加して発光効率および輝度半減寿命を測定した。結果を表2に示す。

【0073】

【表2】

実施例	化合物	発光効率 (cd/A)	輝度半減寿命 (時間)
13	(A6)	3.1	250
14	(A4)	2.8	230
15	(A5)	3.0	200
16	(A7)	3.2	260
17	(B1)	2.6	240
18	(B5)	2.5	180

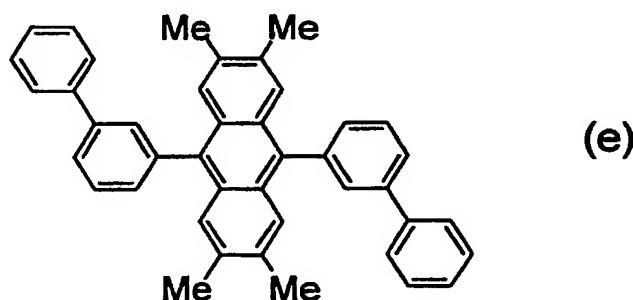
【0074】

[比較例1]

実施例13において、化合物（A6）の代わりに、特開平11-323323号公報に記載の下記化合物（e）を用いた以外は実施例13と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光効率は6.8cd/Aであり、500cd/m²からの輝度半減寿命は150時間と短かった。

【0075】

【化17】



【0076】

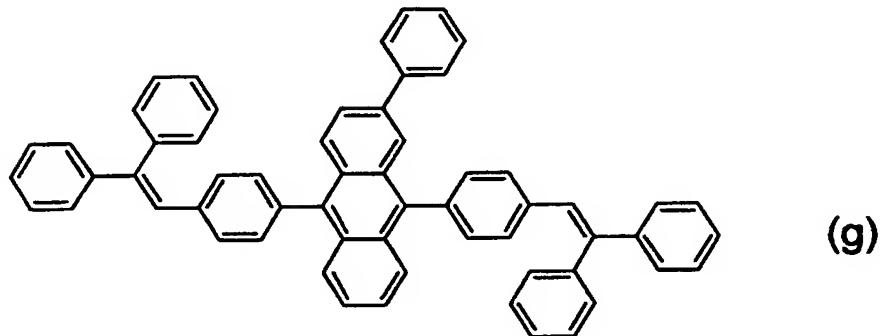
[比較例2]

実施例13において、化合物（A6）の代わりに、特開2001-335516号公報

に記載の下記化合物 (g) を用いたが、トルエンに対する溶解度が0.1質量%以下ときわめて低く、スピンドルコート溶液を調製することができなかつた。

【0077】

【化18】



【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明の有機EL素子は、フラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライトまたは計器類等の光源、表示板、標識灯等に好適に利用できる。

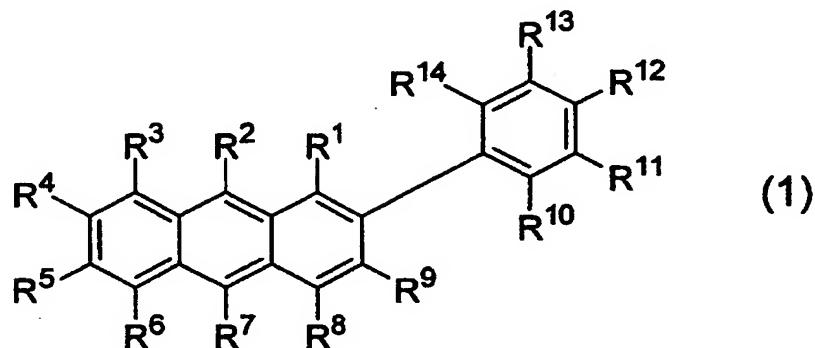
【書類名】要約書

【要約】

【課題】 発光効率が高く、かつ輝度半減寿命の長い有機EL素子を得るための化合物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される芳香族化合物である。

【化1】



(式中、R¹～R¹⁴は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～40の置換または無置換のアルキル基、炭素数2～40の置換または無置換のアルケニル基、炭素数2～40の置換または無置換のアルキニル基、炭素数1～40の置換または無置換のアルコキシ基、炭素数6～40の置換または無置換のアリール基および炭素数3～40の置換または無置換のヘテロアリール基から選ばれる基を示す。R¹～R⁹のうち少なくとも一つは、炭素数6～40の置換または無置換のアリール基であり、R¹⁰および/またはR¹⁴は炭素数6～40の置換または無置換のアリール基である。)

【選択図】 なし

特願 2003-417037

出願人履歴情報

識別番号 [000183646]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
氏名 出光興産株式会社